

STAIN-RESISTANT-FILM-FORMING COMPOSITION AND ARTICLE COATED THEREWITH

Patent number: JP10147746
Publication date: 1998-06-02
Inventor: WADA SUSUMU; SENDA AKIRA; KUNIMASA KEIKO
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- **international:** C09D175/04; C09D127/12; C09D133/06; C08G18/62
- **european:**
Application number: JP19960326107 19961120
Priority number(s): JP19960326107 19961120

Abstract of JP10147746

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition desirable for use to a cellulose substrate and capable of forming a film having sufficient stain resistance. **SOLUTION:** This composition comprises 100 pts.wt. curable composition comprising a hydroxy fluorocarbon resin and a polyisocyanate compound and 0.02-6 pts.wt. repellent. The fluorocarbon resin is a mixture comprising a fluoroplastic and an acrylic resin in a mixing ratio of 100:0 to 10:90, and the repellent comprises at least one member selected from among polyfluorinated- carbon-chain-containing compounds and silicone oils. The composition may further contain 0.01-2 pts.wt. organotin compound.

.....
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147746

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 9 D 175/04
127/12
133/06
// C 0 8 G 18/62

識別記号

F I
C 0 9 D 175/04
127/12
133/06
C 0 8 G 18/62

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-326107
(22) 出願日 平成8年(1996)11月20日

(71) 出願人 000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル
(72) 発明者 和田 進
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(72) 発明者 千田 彰
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(72) 発明者 國政 恵子
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(74) 代理人 弁理士 安富 康男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐汚染性被膜形成組成物及び塗装品

(57) 【要約】

【課題】 セルロース基材に適用するのに好適であり、かつ、充分の耐汚染性を有する被膜形成組成物を提供する。

【解決手段】 水酸基を含有するフッ素含有樹脂、及び、多価イソシアネート化合物からなる硬化性組成物100重量部、並びに、撪剤0.02～6重量部からなる耐汚染性被膜形成組成物であって、上記フッ素含有樹脂は、フッ素系樹脂及びアクリル樹脂が、固形分比で、100:0～10:90の割合で混合されたものであり、上記撪剤は、多フッ素化炭素鎖含有化合物及びシリコンオイルのうち少なくとも1種からなるものである耐汚染性被膜形成組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基を含有するフッ素含有樹脂、及び、多価イソシアネート化合物からなる硬化性組成物100重量部、並びに、撪剤0.02～6重量部からなる耐汚染性被膜形成組成物であって、前記フッ素含有樹脂は、フッ素系樹脂及びアクリル樹脂が、固形分比で、100：0～10：90の割合で混合されたものであり、前記撪剤は、多フッ素化炭素鎖含有化合物及びシリコンオイルのうち少なくとも1種からなるものであることを特徴とする耐汚染性被膜形成組成物。

【請求項2】 請求項1記載の耐汚染性被膜形成組成物に、更に、有機スズ系化合物0.01～2重量部を含有することを特徴とする耐汚染性被膜形成組成物。

【請求項3】 セルロース基材表面、又は、セルロース基材に下塗り被膜形成組成物を塗装した表面に、請求項1又は2記載の耐汚染性被膜形成組成物を塗装してなることを特徴とする塗装品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、壁紙、室内装用木材等の表面に耐汚染性を付与する効果に優れた被膜形成組成物及びこれを用いるセルロース基材塗装品に関する。

【0002】

【従来の技術】壁紙、室内装用木材等のいわゆるセルロースからなる基材は、従来から、建築物内装用として使用されている。このような基材は、美粧性や取扱性に優れているうえ、加工性も良好であることから、汎用されるようになった。しかしながら、使用用途によっては、煤煙や日用廃棄物による汚染；日常生活における手垢、絵の具等の文具による汚染；食品、食用油脂等による汚染等に随時晒されていることから、その耐薬品性、耐食品性及び耐候性が、品質上要求されるものであった。

【0003】特開平2-300388号公報には、熱可塑性樹脂シート上に架橋部位を有する含フッ素共重合体及びこれと相溶しうるアクリル系重合体を主成分とする原料の被膜を形成して耐久性を得る技術が開示されている。このものは、いわゆる二液型フッ素樹脂塗装品と呼ばれるものであり、耐久性は改善されるもの耐汚染性については満足のゆくものではなかった。

【0004】耐汚染性を重視したものとしては、フッ化ビニリデン系共重合体を主成分とする塗膜を塗布する技術が知られているが、乾燥性が悪いために工業的規模での使用時の作業性等の点で満足のゆくものではなかった。

【0005】ところで、セルロース基材に塗布してその耐汚染性を改善しようとする場合、工業的規模で行う場合には、そのような加工ラインにおいて塗工のために基材を加熱した場合に、当該セルロース基材がカール状に変型し、そのためにライン加工に不都合が生じたり得ら

れる製品の商品価値を低下させることが多かった。耐汚染性被膜形成組成物としてアクリル樹脂からなる被膜形成組成物を用いた場合には、このような不都合は起こらないが、十分な耐汚染性を得ることができない。従って、工場の生産ラインにおける作業性と十分な耐汚染性とを併せもつ耐汚染性被膜形成組成物の開発が望まれていた。

【0006】

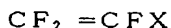
【発明が解決しようとする課題】上記の現状に鑑み、本発明は、セルロース基材に適用するのに好適であり、かつ、充分の耐汚染性を有する被膜形成組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の耐汚染性被膜形成組成物は、水酸基を含有するフッ素含有樹脂、及び、多価イソシアネート化合物からなる硬化性組成物100重量部、並びに、撪剤0.02～6重量部からなる耐汚染性被膜形成組成物であって、上記フッ素含有樹脂は、フッ素系樹脂及びアクリル樹脂が、固形分比で、100：0～10：90の割合で混合されたものであり、上記撪剤は、多フッ素化炭素鎖含有化合物及びシリコンオイルのうち少なくとも1種からなるものである。また、本発明の耐汚染性被膜形成組成物は、上記組成に更に、有機スズ系化合物0.01～2重量部を含有させて構成すると更に良い。以下に本発明を詳述する。

【0008】本発明に使用する硬化性組成物は、①水酸基を含有するフッ素含有樹脂、及び、②多価イソシアネート化合物からなる。以下にこれらについて説明する。

【0009】①水酸基を含有するフッ素含有樹脂
上記フッ素含有樹脂は、フッ素系樹脂及びアクリル樹脂が、固形分比で、100：0～10：90の割合で混合されたものである。上記フッ素系樹脂は、フルオロオレフィンと特定のビニル単量体との共重合体である。上記フルオロオレフィンと特定のビニル単量体との共重合体を構成するフルオロオレフィンは、式：

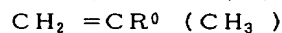


（式中、Xは、水素原子、フッ素原子、塩素原子又はトリフルオロメチル基を表す。）で表される。このようなフルオロオレフィンのうち好ましいものとしては、TFE、CTFE、TrFE、HFPを挙げることができるが、本発明の組成物が、塩素フリーとなってより耐久性に富んだ強靱な塗膜を形成することができる点、及び、本発明の組成物のフッ素含有率が向上して撥水性が向上する点からはTFEが好ましい。

【0010】上記フルオロオレフィンと共重合する特定のビニル単量体は、(i)β-メチル-β-アルキル置換-α-オレフィン、(ii)ビニル基含有エーテル、及び、(iii)ビニル基含有エステル、の三つがあり、これら(i)、(ii)及び(iii)のうちのいずれかが上記フルオロオレフィンと共重合することによ

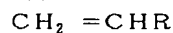
り上記フッ素系樹脂を構成することになるが、これらの2種以上を用いることもまた可能であり、更に、これらが、水酸基含有ビニル単量体である場合が好ましく、もしこれらが、水酸基を有しない場合には、これらビニル単量体とは別に、水酸基含有ビニル単量体を上記フルオロオレフィンと共重合する特定のビニル単量体として挙げなければならない。また、上記フルオロオレフィンと共重合する特定のビニル単量体としては、上記水酸基を含有するビニル単量体のほか、更に、その他の硬化反応性部位、例えば、カルボキシ基、エポキシ基、シリル基等の部位を有するビニル単量体等を挙げることができる。

【0011】上記(i)β-メチル-β-アルキル置換-α-オレフィンは、式：



(式中、R⁰は、炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表される。このようなものとしては特に限定されず、例えば、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン等を挙げることができるが、なかでも、イソブチレンが好ましい。上記(i)β-メチル-β-アルキル置換-α-オレフィンの上記フルオロオレフィンと特定のビニル単量体との共重合体中に占める含有割合は、5～45重量%が好ましい。5重量%未満であると、本発明の耐久性攪水剤の耐候性が劣ることとなり、45重量%を超えると該共重合体の調製が困難となる。

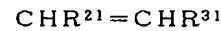
【0012】上記(ii)ビニル基含有エーテルは、式：



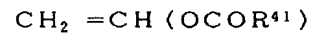
(式中、Rは、OR¹¹又はCH₂OR¹¹(R¹¹は、炭素数1～8のアルキル基を表す。)を表す。)で表されるアルキルビニルエーテル又はアルキルアリルエーテルであり、これらがヒドロキシアルキルビニルエーテル又はヒドロキシアルキルアリルエーテルとして水酸基を有するものであれば(この場合、R¹¹は水酸基を有するアルキル基である。)、後述する硬化剤との反応部位として当該水酸基が機能することとなり、好ましいものとなる。上記(ii)ビニル基含有エーテルとしては特に限定されず、例えば、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等を挙げることができる。

【0013】上記(iii)ビニル基含有エーテルの上記フルオロオレフィンと特定のビニル単量体との共重合体中に占める含有割合は、1～45重量%が好ましい。1重量%未満であると、本発明の耐久性攪水剤の硬化性が劣ることとなり、45重量%を超えるとゲル化が生じやすく貯蔵安定性に劣り、また得られる塗膜がもろくなる。より好ましくは1～30重量%、更に好ましくは、5～15重量%である。

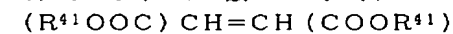
【0014】上記(iii)ビニル基含有エステルは、式：



(式中、R²¹は、水素原子又はCOOR⁴¹を表す。R³¹は、COOR⁴¹又はOCOR⁴¹を表す。R⁴¹は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～10のフルオロアルキル基、又は、炭素数1～8のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。R³¹がOCOR⁴¹の場合には、R²¹は水素原子である。)で表される。より詳しくは、式：



で表されるカルボン酸ビニル、式：



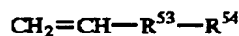
で表されるマレイン酸ジエステル又はフマル酸ジエステルが挙げられる。

【0015】上記カルボン酸ビニルとしては特に限定されず、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-ト-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ヘキサフルオロプロピオン酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル等を挙げることができる。また上記マレイン酸ジエステル又はフマル酸ジエステルとしては特に限定されず、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ジベンジル、マレイン酸ジトリチル、マレイン酸ジトリフルオロメチル、マレイン酸ジトリフルオロエチル、マレイン酸ジヘキサフルオロプロピル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジフェニル、フマル酸ジベンジル、フマル酸ジトリチル、フマル酸ジトリフルオロメチル、フマル酸ジトリフルオロエチル、フマル酸ジヘキサフルオロプロピル等を挙げることができる。

【0016】上記(iii)ビニル基含有エステルの上記フルオロオレフィンと特定のビニル単量体との共重合体中に占める含有割合は、1～45重量%が好ましい。1重量%未満であると、溶解性と相溶性が劣り、ガラス転移温度が低くなり、45重量%を超えると耐候性劣化の原因となる。より好ましくは5～40重量%、更に好ましくは、10～30重量%である。

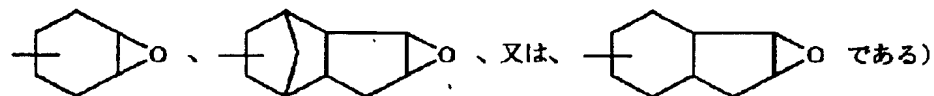
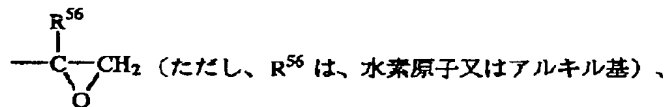
【0017】上記(i)、(ii)、(iii)以外の特定のビニル単量体として既に述べた硬化反応部位を有するビニル単量体としては、当該硬化反応部位が水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、シリル基であるものである。上記硬化反応部位が水酸基であるビニル単量体としては、既に上記(ii)の箇所で述べたヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエステル等を挙げることができる。

【0018】上記カルボキシ基含有ビニル単量体としては、例えば、クロトン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ビニル酢酸等に由来するも



(式中、 R^{53} は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^{55}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^{55}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{55}-$ 、

又は、 $-\text{R}^{55}-$ (ただし、 R^{55} は、アルキレン基)、 R^{54} は、



【0020】これらの具体例としては、例えば、下記のもの等を挙げることができる。

の等を挙げることができる。また、その他の硬化反応部位を有するビニル単量体としては、例えば、特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報に記載されているエポキシ基含有ビニル単量体、特開昭61-141713号公報等に記載されているシリル基含有ビニル単量体等を挙げることができる。上記エポキシ基含有ビニル単量体としては、例えば、下記一般式で表されるエポキシビニル又はエポキシビニルエーテル等を挙げることができる。

【0019】

【化1】

【0021】

【化2】

ことができる。これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。また、これらのほか上記有機溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）等を挙げることができる。更に、トルエン、キシレン等の芳香族有機化合物やアルコール類等が添加されていてもよい。これらの有機溶剤は、上記有機溶剤可溶性含フッ素樹脂を良好に溶解して低濃度から高濃度までの広い濃度範囲の組成物を得ることができ、耐汚染性被膜形成組成物としての光沢及び耐候性が優れたものとなる。

【0027】本発明に係るフッ素含有樹脂を構成する二つの要素のうち、フッ素系樹脂の説明を終えたので、以下にアクリル樹脂について説明する。上記アクリル樹脂としては、主鎖がアクリル酸及び／又はメタクリル酸に起因する炭化水素鎖で構成されている重合体であれば特に限定されず、通常、アクリル系単量体の単独重合体、アクリル系単量体とこれと共重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する他の単量体との共重合体等を挙げることができる。上記アクリル系単量体としては、アクリル酸及び／又はメタクリル酸（以下「（メタ）アクリル酸」ともいう）を含有するものであれば特に限定されず、例えば、アクリル酸、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸、メタクリル酸アルキルエステル等を挙げることができる。上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては特に限定されず、例えば、アルキル基の炭素数が1～18のアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1～18のメタクリル酸アルキルエステル等を挙げることができる。

【0028】上記アルキル基の炭素数が1～18のアクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*n*-ペンチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸*n*-ブチルシクロヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル等を挙げることができる。

【0029】上記アルキル基の炭素数が1～18のメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*n*-ペンチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸*n*-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル等を挙げることができる。上記アクリル系単量体には、耐溶剤性、耐水性向上の目的で、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等の多官能性単量体を共重合することもできる。上記アクリル酸エステル、上記メ

タクリル酸エステルと共重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体としては、下記（I）及び下記（I'）等を挙げることができる。

【0030】（I）反応性を有する官能基を持つ単量体、例えば、マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸類；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-ブトキシメチルメタクリルアミド等のアミド化合物；アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等の水酸基含有単量体；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体；アトリエトキシシランメタクリレート、アトリエトキシシランメタクリレート等のシランール基含有単量体；アクロレイン等のアルデヒド基含有単量体；カプロラクトン変性ヒドロキシアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシメタクリレート。

【0031】（I'）その他ビニル化合物、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の α オレフィン類；エチルビニルエーテル（EVE）、シクロヘキシルビニルエーテル（CHVE）、ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ポリオキシエチレンビニルエーテル等のビニルエーテル類；ポリオキシエチレンアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ヒドロキシエチルアリルエーテル、アリルアルコール、アリルエーテル等のアルケニル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、VEOVA9、VEOVA10（シェル社製）等のビニルエステル類；無水イタコン酸、無水コハク酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸類；スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物類；アクリロニトリル等。

【0032】上記アクリル酸エステル、上記メタクリル酸エステルと共重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体として、親水性部位を含む低分子量のポリマー又はオリゴマーを分子中に含む化合物を用いることもできる。上記親水性部位とは、親水性基を有する部位又は親水性の結合を有する部位、及び、これらの組み合わせからなる部位を意味する。上記親水性基は、イオン性、非イオン性、両性及びこれらの組合せのいずれであってもよいが、非イオン性、アニオン性の親水性基が好ましい。また、公知の反応性乳化剤であってもよい。

【0033】上記アクリル酸エステル、上記メタクリル酸エステルと共重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体、反応性乳化剤としては、例えば、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコー

ルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリオキシエチレンアルキルアリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルフェニルエーテル硫酸塩、スチレンスルホン酸塩、アリルアルキルスルホン酸塩、ポリエチレングリコールメタクリレート硫酸塩、アルキルアリルスルホコハク酸塩、ビス(ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル)メタクリレート化硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアクリル酸エステル、メタクリロイルオキシポリオキシアルキレン硫酸エステル塩、メタクリロイルオキシアルキレン硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンビニルエステル等を挙げることができる。

【0034】本発明のアクリル樹脂を取得するため、上記アクリル系単量体の単独重合体、上記アクリル系単量体とその他の共重合可能な単量体との共重合体を調製するための重合方法としては特に限定されず、従来公知の方法、例えば、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等を適宜選択して用いることができる。また、重合後の重合体の分子量等についても、その用途を考慮して適宜選択することができる。

【0035】また、重合するにあたって用いる重合器、重合方法、重合開始剤、重合禁止剤、その他の助剤、乳化重合における乳化補助剤、界面活性剤、その他の添加剤等についても、従来公知のものを適宜選択して用いることができる。これらの選択にあたっては、取得されるアクリル樹脂が適切なものであれば、従来公知のいかなるものも使用することができる。

【0036】上記フルオロオレフィンと特定のビニル単量体との共重合体と混合するアクリル樹脂の混合量は、固形分比で、100:0~10:90である。即ち、本発明のフッ素含有樹脂(固形分)のうち、アクリル樹脂は0~90重量%である。より好ましくは、10~80重量%である。アクリル樹脂の混合量が低すぎると、顔料、ツヤ消剤の分散性が低下するので余り好ましくなく、混合量が多すぎると、耐汚染性、耐候性が悪くなると本発明の目的を達成することができない。

【0037】以上で本発明に使用する硬化性組成物のうち、①水酸基を含有するフッ素含有樹脂の説明を終えたので、以下に、②多価イソシアネート化合物について説明する。

【0038】②多価イソシアネート化合物

本発明に用いる多価イソシアネート化合物としては、例

えば、以下のもの等を挙げることができる。2, 4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、n-ペンタン-1, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ジイソシアネート；上記ジイソシアネートのアダクト体、ビューレット体、二量体、三量体；上記ジイソシアネートの過剰量と、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオールとの反応生成物。上記多価イソシアネート化合物は、上記①のフッ素含有樹脂との反応により硬化することから、本発明の硬化性組成物は常温硬化型の二液型組成物となる。また、使用態様によっては、上記多価イソシアネート化合物を、フェノール類、アルコール類、オキシム類、ラクタム類、アミン類、アミド類等のマスク剤でマスクしたブロックイソシアネート化合物を使用することができ、この場合には本発明の硬化性組成物は、焼付硬化可能な一液型となる。

【0039】本発明に係る①水酸基を含有するフッ素含有樹脂は、官能基として水酸基を有するので、②多価イソシアネート化合物と効果的に架橋反応して硬化することができる。しかしながら、多価イソシアネート化合物の量が少な過ぎると、硬化が充分に進行せず、耐候性、耐汚染性が低下して本発明の目的を達成することができず、多価イソシアネート化合物の量が多すぎると、遊離イソシアネート基が空気中の水分等と反応し、耐候性等が低下する。好ましい①：②の量比は、1.5:1~1:1.5であり、更に好ましくは、1.2:1~1:1.2である。

【0040】本発明の耐汚染性被膜形成組成物は、上記硬化性組成物に撪剤を混合してなる。上記撪剤は、多フッ素化炭素鎖含有化合物及び／又はシリコンオイルからなり、多フッ素化炭素鎖含有化合物のみであっても、シリコンオイルのみであっても、これら両者を混合したものであってもよい。以下、多フッ素化炭素鎖含有化合物について説明する。

【0041】上記多フッ素化炭素鎖含有化合物は、以下のものからなる。

(I) フッ素系オイル

(II) フルオロシリコンオイル

(III) パーフルオロアルキル基を有する重合体

(IV) フッ素系界面活性剤

以下、これらについて説明する。

【0042】(I) フッ素系オイル

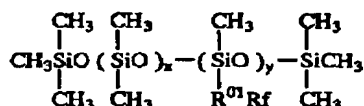
本発明で使用されるフッ素系オイルとしては、パーフルオロポリエーテルやクロトリフルオロエチレンの重合

体、その他特定のフッ素化炭化水素化合物等を挙げることができ、更に具体的には、デムナムS-20（ダイキン工業社製）、ダイフロイル#20（ダイキン工業社製）等を挙げることができる。

【0043】(II)フルオロシリコンオイル
本発明で使用するフルオロシリコンオイルは、ポリシロキサン側の鎖又は末端にフルオロアルキル基を含有するものであり、例えば、下記の一般式で表される化合物等を挙げることができる。

【0044】

【化3】



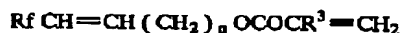
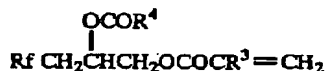
【0045】式中、R^{O1}は、炭素数1以上のアルキレン基を表す。Rfは、アルキル基の炭素数が4~20のパーフルオロアルキル基を表す。xは、0又は1以上の整数を表す。yは、1以上の整数を表す。更に具体的には、FS-1265（東レ・ダウコーニング・シリコン社製）、X-22-819（信越化学工業社製）、FL100（信越化学工業社製）等を挙げることができる。

【0046】(III)パーフルオロアルキル基を有する重合体

パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体の単独重合体、又は、これと他の単量体との共重合体等を挙げることができる。上記パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、下記式で表される化合物等を挙げることができる。

【0047】

【化4】



【0048】式中、Rfは、前記と同じ。R¹は、水素

又は炭素数1~10のアルキル基を表す。R²は、炭素数1~10のアルキレン基を表す。R³は、水素又はメチル基を表す。R⁴は、炭素数1~17のアルキル基を表す。nは、1~10の整数を表す。mは0~10の整数を表す。

【0049】上記パーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、アルキル基の炭素数が1~20の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸ベンジルエステル、ジ（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、N-メチロールアクリルアミド、エチレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、（メタ）アクリル酸アミド、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、アルキル基の炭素数が1~20のビニルアルキルエーテル、アルキル基の炭素数が1~20のハロゲン化アルキルビニルエーテル、アルキル基の炭素数が1~20のビニルアルキルケトン、無水マレイン酸、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等を挙げることができ、更に、既にフッ素系樹脂の説明の箇所で例示したシリル基含有ビニル単量体等を挙げることができる。

【0050】これらの共重合体を有機溶媒や水性媒体に溶解又は分散させたものは市販されており、例えば、テックスガードTG-652（ダイキン工業社製）、テックスガードTG-664（ダイキン工業社製）等を挙げることができる。

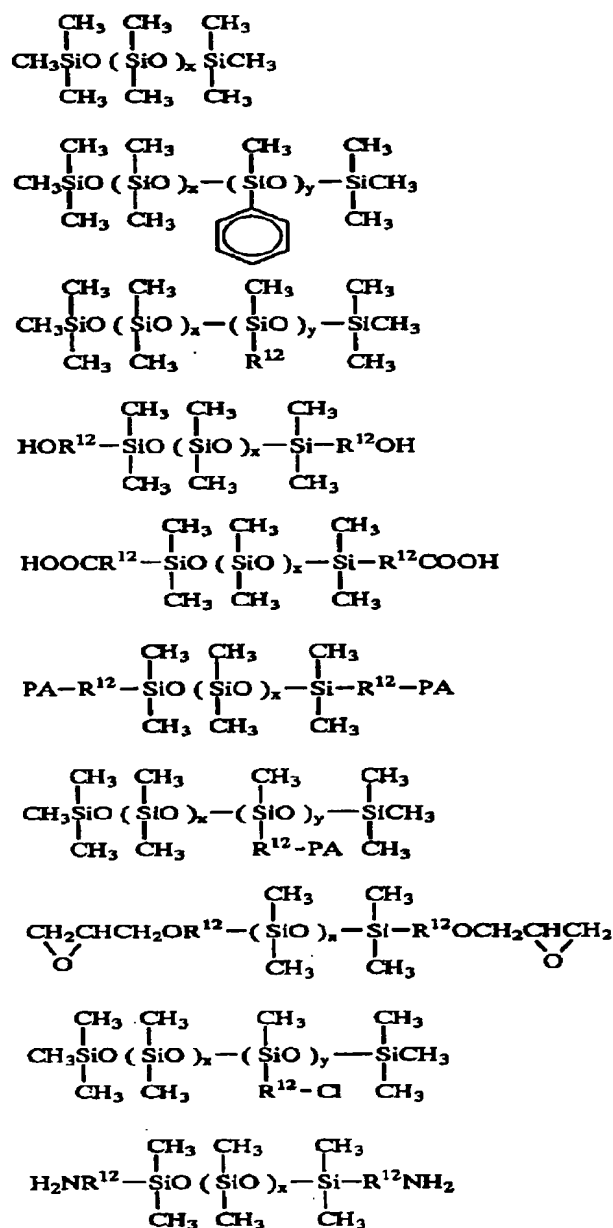
【0051】(IV)フッ素系界面活性剤

本発明で使用するフッ素系界面活性剤は、パーフルオロアルキル基を有する界面活性剤又はパーフルオロアルキレン基を有する界面活性剤であり、陰イオン性フッ素系界面活性剤、陽イオン性フッ素系界面活性剤、両性フッ素系界面活性剤、及び、非イオン性フッ素系界面活性剤等を挙げることができる。更に具体的には、ユニダインDS-101（ダイキン工業社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、ユニダインDS-301（ダイキン工業社製）、ユニダインDS-406（ダイキン工業社製）等を挙げることができる。

【0052】以上で多フッ素化炭素鎖含有化合物についての説明を終えたので、以下、シリコンオイルについて説明する。上記シリコンオイルとしては、25℃における粘度が50cps以上であるか、側鎖又は末端に反応性基を有するシリコンオイルを挙げることができる。更に具体的には、ジメチルシリコンオイル、メチル塩化シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、有機変性シリコンオイル等を挙げることができる。例えば、下記の一般式で表される化合物等を挙げることができる。

【0053】

【化5】



【0054】式中、 R^{12} は、炭素数1以上のアルキレン基を表す。PAは、ポリアルキレンオキサイドを表す。 x 、 y は、1以上の整数を表す。更に具体的には、例えば、PRX413（東レ・ダウコーニング・シリコン社製）、SF8417（同）、SF8418（同）、BY16-855B（同）、SF8427（同）、SF8428（同）、X-22-161C（信越化学工業社製）、KF-857（同）、KP-358（同）、KP-359（同）等を挙げることができる。本発明の耐汚染性被膜形成組成物を構成するには、上記硬化性組成物100重量部に対して、上記攪剤0.02～6重量部を

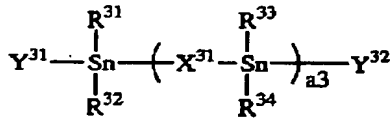
用いる。上記攪剤が0.02重量部未満であると、攪水攪油性を付与することができず耐汚染性が劣って本発明の目的を達成することができず、6重量部を超えると、組成物全体の相溶性が低下して正常な塗膜を形成することができない。より好ましくは、0.4～4重量部である。

【0055】本発明の耐汚染性被膜形成組成物には、上記のほか、有機スズ系化合物を更に加えることが好ましい。このような有機スズ系化合物は、本発明の耐汚染性被膜形成組成物において、硬化促進剤としての役割を果たすものである。上記有機スズ系化合物としては、例え

ば、下記一般式；

【0056】

【化6】



【0057】（式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} は、独立して、炭素数1～10のアルキル基、又は、エステル結合を含む炭素数1～10のアルキル基を表す。 Y^{31} 、 Y^{32} は、脂肪酸カルボン残基、マレイン酸ハーフエステル基等の有機カルボキシル基又はメルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸等のメルカプト脂肪酸残基で代表される有機硫黄誘導体を表す。 X^{31} は、酸素原子、窒素原子、又は、マレイン酸等の不飽和カルボキシル基を表す。 $a3$ は、0～10の整数を表し、 $a3$ が0の場合には、モノアルキルスズ化合物を意味する。）で表される化合物等を挙げることができる。

【0058】上記有機スズ系化合物としては、更に具体的には、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズジノニレート、トリベンジルスズラウレート等の脂肪酸塩系有機スズ系化合物；ジブチルスズジマレート、ジブチルスズラウレートメチルマレート、ジブチルスズジオレイルマレート、ジブチルスズメキシメチルマレート、ジブチルスズジメチルマレート、ジブチルスズジオクチルマレート、モノブチルスズトリメチルマレート、モノブチルスズトリオクチルマレート、トリベンジルスズオクチルマレート、トリベンジルスズトリメチルマレート等のマレイン酸塩系有機スズ系化合物；ジブチルスズジオクチルチオグリコレート、ジブチルスズジラウリルメルカプタイトド、ジブチルスズメルカプトプロパノエート、ジブチルスズメルカプトプロピオネート等の含硫黄系有機スズ系化合物等を挙げることができる。更に上記一般式で表される有機スズ系化合物以外の有機スズ系化合物として、テトラフェニルスズ、テトラオクチルスズ、トリブチルスズアセテート等の有機スズ系化合物等を挙げることができる。

【0059】上記有機スズ系化合物の添加量は、上記硬化性組成物100重量部に対して、0.01～2重量部が好ましい。0.01未満であると、硬化促進剤としての効果を充分に発揮することができず、2重量部を超えると、硬化しやすくなり、ポットライフ等の作業性が悪くなる。より好ましくは、0.1～1重量部である。本発明の耐汚染性被膜形成組成物には、上記のほか、必要に応じて、他の添加剤を含有させることができる。このような添加剤としては、例えば、顔料、ツヤ消し剤、防腐剤、防菌剤、防カビ剤、難燃剤、表面調整剤、硬化触媒、粘度調整剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、皮バリ

防止剤、分散剤、消泡剤等を挙げることができ、これらの添加量もまた特に限定されず、通常の添加量を選択採用することができる。

【0060】本発明の耐汚染性被膜形成組成物は、低温において及び／又は短時間のうちに乾燥させ硬化させることができるので、工場における製造ラインにおいて塗布し硬化させても基材がカール状に変型することがなく、極めて良好な製品を得ることができる。本発明の耐汚染性被膜形成組成物を適用した基材は、耐汚染性に優れているため使い勝手の良い製品となる。上に詳述した耐汚染性被膜形成組成物を、セルロース基材表面、又は、セルロース基材に下塗り被膜形成組成物を塗装した表面に、塗装してなる塗装品もまた、本発明の一つである。

【0061】上記セルロース基材としてはセルロースで構成されている基材であれば特に限定されず、例えば、柱、ベンチ、表示板、門、塀、壁板、表札、フローリング、障子、ふすま等の内外装用木材等の建築材料；紙、フィルム、布、及び、紙、フィルム、布に、凸版、グラビア、凹版、平版、孔版印刷を施した家具、フローリング、壁紙等の内装用品；タンス、テーブル、机、椅子、本棚、手摺り等の一般家庭用品、食器、調味料、調理器具等を収納する台所回りの用品；玩具、釣り竿等を挙げることができる。特に製造工程において温度を上げて調製することができないものが好適である。

【0062】

【実施例】以下に本発明の実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

硬化性樹脂

硬化性樹脂A

フッ素含有樹脂として、ゼッフルGK-510（ダイキン工業社製）を用い、多価イソシアネート化合物として、「HX」（日本ポリウレタン工業社製）を用いて、100：10（固形分重量比）で混合した。

硬化性樹脂B

フッ素含有樹脂として、ゼッフルGK-010（ダイキン工業社製）を用い、アクリル樹脂として、メーチルメタクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート＝90／10の共重合体を用い、多価イソシアネート化合物として、「HX」を用いて、70：30：10（固形分重量比）で混合した。

硬化性樹脂C

水酸基含有アクリル樹脂であるアクリデックA-801（大日本インキ化学工業社製）を用いた。

【0063】攪拌剤

攪拌剤a

シリコンオイルであるKP-359（信越化学工業社製）を表す。

攪拌剤b

シリコンオイルであるKP-359（信越化学工業社製）と、フルオロシリコンオイルであるFS-2265（東レ・ダウコーニング・シリコン社製）とを、

1：1（固形分重量比）で混合したものを表す。

有機スズ系化合物

ジブチルスズジラウレートを用いた。

【0064】実施例及び比較例

木材の表面に、表1に示す硬化性組成物、撈剤、及び有機スズ系化合物からなる被膜形成組成物を、乾燥膜厚が10 μ mとなるように塗布し、表1記載の乾燥条件のもとで乾燥した。基材の形状を目視観察して、変形や異常の有無を評価した。また、以下の評価実験を行った。

【0065】赤マジック拭き取り性試験

赤マジックインキ（大型）で基材表面に模様を描いた後、24時間後にキムタオルで乾拭きして、下記の評価基準により評価した。

耐薬品性試験

「毛染め液」は、資生堂社製、ナチュラルヘアカラーを用い、これを基材表面に塗布した後、24時間後にキ

ムタオルで乾拭きして、下記の評価基準により評価した。「ハイター」は、花王社製、キッチンハイターを用いて同様の試験をした。

耐食品性試験

「カレー」は、大塚食品社製、ボンカレー中辛を用いて同様の試験をした。「醤油」は、キッコーマン社製、醤油を用いて同様の試験をした。

【0066】それぞれの評価は、以下の基準によった。

○：跡が残らない

△：跡が僅かに残る

×：跡が残る

【0067】耐候性試験（SWOM1000時間）

サンシャイン・ウエザオメーター1000時間試験を行った。光沢保持率は、日本電色工業社製、VGS-1001DPを用いて、60°鏡面光沢を、JIS Z8741-1983に準拠して測定した。

【0068】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
硬化性組成物 (重量部)	A	100	0	0	100	0	0	100	100	0	0	100	100	0
	B	0	100	100	0	100	100	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	100
撈 剤 (重量部)	a	3	3	0	3	3	0	3	0	3	3	3	3	3
	b	0	0	3	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
有機スズ系化合物 (重量部)		2	2	2	2	2	2	0	2	2	2	0	0	2
乾燥条件	40℃×60分	採用	採用	採用	---	---	---	採用	採用	採用	---	---	---	---
	120℃×1分	---	---	---	採用	採用	採用	---	---	---	採用	採用	---	---
	120℃×20分	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	採用	採用
基 材 形 状		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	変形	変形
赤マジック拭き取り性		○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	△	○	○
耐薬品性	毛染め液	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×
	ハイター	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△
耐食品性	カレー	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	△	○	×
	醤油	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△
耐候性・光沢保持率 (%)		98	97	95	94	97	96	94	95	30	35	93	95	32

【0069】

【発明の効果】本発明の耐汚染性被膜形成組成物は、上述の構成よりなるので、充分の耐汚染性を有しており、

セルロース基材に適用するのに好適であり、温度を上げるとカール状に変型してしまう基材に用いるのに適している。